

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 （ A ）

(11)特許出願公開番号

特開平6-267593

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/52

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D （全 9 頁）

(21)出願番号 特願平5-81255

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月15日

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町 6 番 6 号

(72)発明者 井土 秀一

大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72)発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72)発明者 武田 一成

大阪府高槻市城西町 6 番 6 号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

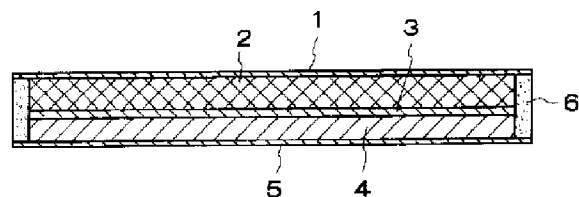
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電 池

(57)【要約】

【目的】 非常に高い作業性を有し、長期信頼性及び安全性の高い電池を提供するものであり、更に高性能、高エネルギー密度を有する小型軽量シート状電池を提供することを目的とする。

【構成】 電気化学的活性物質で構成される複合正極（A）および複合負極（B<sub>1</sub>）または負極（B<sub>2</sub>）と、セパレータCからなる電池において、該電池内で発生したガスを吸収または該ガスと反応する物質を該電池内に含む電池とすることにより、上記目的を達成できる。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 電気化学的活性物質で構成される複合正極（A）および複合負極（B<sub>1</sub>）または負極（B<sub>2</sub>）と、セパレータCからなる電池において、該電池内で発生したガスを吸収または該ガスと反応する物質を該電池内に含むことを特徴とする電池。

**【請求項2】** ガスを吸収またはガスと反応する物質が、複合正極（A）中または複合正極（A）表面に含まれることを特徴とする請求項1記載の電池。

**【請求項3】** ガスを吸収またはガスと反応する物質が、複合負極（B<sub>1</sub>）中または複合負極（B<sub>1</sub>）表面または負極（B<sub>2</sub>）の表面に含まれることを特徴とする請求項1記載の電池。

**【請求項4】** ガスを吸収またはガスと反応する物質が、セパレータ（C）中に含まれることを特徴とする請求項1記載の電池。

**【請求項5】** 電極、セパレータ以外の電池内にガスを吸収またはガスと反応する物質を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

**【請求項6】** ガスを吸収またはガスと反応する物質が、複合正極（A）中、複合正極（A）表面、複合負極（B<sub>1</sub>）中または複合負極（B<sub>1</sub>）表面または負極（B<sub>2</sub>）の表面、セパレータ（C）中または電極、セパレータ以外の電池内のうち2種以上に含まれることを特徴とする請求項1記載の電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、周囲温度下で可逆的に作動する電池の改良に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 最近のマイクロエレクトロニクス化は、各種電子機器のメモリーバックアップ用電源に代表されるように、電池の電子機器内収納、エレクトロニクス素子および回路との一体化に伴って、電池の小型化、軽量化、薄型化とともに高エネルギー密度を有する電池とが強く要望されている。そこで、電極活物質としては、層状化合物のインターカレーションまたは、ドーピング現象を利用したものについて特に研究されており、これらは、極めて優れた充放電サイクル性能が期待される。

**【0003】** 炭素質材料を電極活物質として用いるという例も、電極活物質のサイクル特性などの問題点の解決策として現れたものである。この炭素質材料の特徴は、高いドープ容量、低い自己放電率、優れたサイクル特性、そして最も特筆すべきことは、金属リチウムに極めて近い卑電位を有することである。本発明の電池としては一般的には正極に金属酸化物、負極にリチウム金属またはリチウム合金または炭素質材料を用いた電池が挙げられる。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明の電池の問題点

としては、電池を構成する物質間で反応が起りガスが発生することである。特に負極がリチウム金属の場合、その反応性は大きく、水素を含む化合物から水素を引き抜くなどの反応が起り、水素ガスを発生する。発生したガスは電池の膨れや活物質表面にガス層を形成して抵抗被膜となる問題がある。このため長期信頼性にははなはだ乏しかった。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は上記目的を達成すべく、電気化学的活性物質と任意に電子伝導性物質で構成される複合正極（A）および複合負極（B<sub>1</sub>）または負極（B<sub>2</sub>）と、セパレータ（C）からなる電池において電池内で発生したガスを吸収またはガスと反応する物質を含むことを特徴とする電池である。

**【0006】** さらにガスを吸収またはガスと反応する物質が複合正極（A）中または複合正極（A）表面に含まれる

または複合負極（B<sub>1</sub>）中または複合負極（B<sub>1</sub>）表面または負極（B<sub>2</sub>）の表面に含まれる

またはセパレータ（C）中に含まれる

または電極、セパレータ以外の電池内に含まれる

または以上4ヶ所のうち2ヶ所以上の場所に含まれることを特徴とする電池である。

**【0007】** 本発明に用いるガス吸収剤は特に限定されるものではないが、発生するガスによって異なることに注意する必要がある。特に水素ガスの場合は下記のもの良好な吸収能を示す。パラジウム、パラジウム処理カーボン、パラジウム処理MmO<sub>2</sub> 白金黒、白金、白金処理したカーボン、ミッシュメタル（例：MmNiFIAICo（3.7:0.3:0.3:0.7）など）、LaNi<sub>5</sub> などがあるがこれらに限定されるものではない。他に吸収能力は低い活性炭ゼオライト、中空ガラス微少球またはエチルエーテル、アセトン、ゼラチン、スターチ、デキストリンなどの有機物がある。水素を吸収する金属として、ほとんどのものがその能力があるが特にV、III族の元素が優れている。

**【0008】** 水素を反応によって固定する方法では、反応性2重結合に付加することも可能である。この場合はVIII族の元素、例えばPcIなどを触媒とするため、反応性2重結合を含む化合物と共に触媒を電池内に含ませる必要がある。

**【0009】** 本発明の電池は一般的にはリチウム電池またはリチウムイオン電池に代表される有機電解液電池であるが、複合電極のバインダーまたはセパレータにイオン伝導性高分子を用いることもできる。

**【0010】** イオン伝導性高分子とは高分子マトリックス中にイオン性化合物を含有させたものであるが、他にイオン性化合物を溶解することができる有機溶剤などの可塑剤を含ませることもできる。高分子マトリックスは一般的にはどのような高分子材料でも良いが、エーテル

基を有するものが代表的である。

【0011】イオン性化合物としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 、などの $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、または $\text{K}$ の1種を含む無機イオン塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ などの四級アンモニウム塩、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウムなどの有機イオン塩が挙げられる。これらのイオン性化合物は、2種以上を併用してもよい。

【0012】上記イオン性化合物を溶解できる物質としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル； $\gamma$ -ブチロラクトンなどの環状エステル；テトラヒドロフランまたはその誘導体、1,3-ジオキサラン、1,2-ジメトキシエタン、メチルジグリムなどのエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ジオキサランまたはその誘導体；スルホランまたはその誘導体などの単独またはそれら2種以上の混合物などが挙げられる。しかしこれらに限定されるものではない。また、その配合割合および配合方法は任意である。セパレータ(C)はポリオレフィン系の微孔膜またはイオン伝導性高分子化合物からなるものが用いられる。

【0013】イオン伝導性高分子化合物からなる、セパレータ(C)は、上記イオン伝導性高分子化合物を単独でシート状にして、上記複合正極と複合負極の間に配置するか、複合正極表面上または複合負極表面上に上記イオン伝導性高分子化合物組成液を塗布して硬化し、シー

格子面間隔(d002)

a軸方向の結晶子の大きさ

c軸方向の結晶子の大きさ

真密度

また、異方性のピッチを2000℃以上の温度で焼成した炭素粉末(平均粒子径15 $\mu\text{m}$ 以下)あるいは、炭素繊維であるものが望ましいが、もちろんこれらの範囲に限定されるものではない。〕負極(B<sub>2</sub>)としてはリチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、およびウッド合金などのリチウム金属含有合金などであるが、これらに限定されるものではない。

【0019】なお、本発明の複合正極(A)および複合負極(B<sub>1</sub>)の塗布方法については、例えば、アプリケ

ト状電池を形成することも可能である。

【0014】なお、上記イオン伝導性高分子化合物の塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコーダーなどの手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0015】また、本発明の複合正極(A)に使用する正極活物質としては、以下の電池電極材料が挙げられる。

【0016】すなわち、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuSO}_4$ などのI族金属化合物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}$ などのIV族金属化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{12}$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ などのV族金属化合物、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SeO}_2$ などのVI族金属化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ などのVII族金属化合物、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}_3$ 、 $\text{CoO}$ などのVIII族金属化合物、または、一般式 $\text{Li}_x\text{MX}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MNyX}_2$ (M、NはIからVIII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。)などで表される、例えば、リチウム-コバルト系複合酸化物あるいはリチウム-マンガン系複合酸化物などの金属化合物、さらに、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料などの導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料などであるが、これらに限定されるものではない。

【0017】さらに、複合負極(B<sub>1</sub>)に使用する負極活物質としては、以下の電池電極材料が挙げられる。

【0018】すなわち、カーボンなどの炭素質材料、〔例えば上記炭素質材料が、X線回折等による分析結果；

3.35から3.40Å

La 200Å以上

Lc 200Å以上

2.00から2.25g/cm<sup>3</sup>

ーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコーダーなどの手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。なお、これらの手段を用いた場合、電解質層およびカレントコレクターと接触する電気化学的活性物質の実表面積を増加させることが可能である。

【0020】これらの場合、必要に応じて、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックなどのカーボン(ここでいうカーボンとは、上述の負極活物質にお

けるカーボンとは全く異なる特性を有するものである。)および金属粉末、導電性金属酸化物などの導電材料を、複合正極(A)および複合負極(B<sub>1</sub>)内に混合して、電子伝導の向上を図ることができる。

【0021】また、上記複合正極(A)および複合負極(B<sub>1</sub>)を製造するとき、均一な混合分散系を得るために、数種の分散剤と分散媒を加えることができる。さらに増粘剤、増量剤、粘着補助剤等を添加することも可能である。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明の詳細について、実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 下記の手順にしたがって、実験例1のシート状電池を作製した。

a) 電池の正極活物質として二酸化マンガンを、導電剤としてアセチレンブラックを用い、そしてポリエチレングリコールジアクリレート(分子量:5000)とポリエチレングリコールモノアクリレート(分子量:400)を6:4の重量比率に混合した有機化合物とを混合したものを複合正極として使用した。

【0023】この複合正極の作製方法は以下の通りである。すなわち、五酸化バナジウムとアセチレンブラックを85:15の重量比率で混合したものに、上記有機化合物10重量部に、過塩素酸リチウム1重量部、プロピレンカーボネート20重量部およびPalladium on 4-to 8-mesh carbon (Palladium content 1.0%) (アルドリッチ社製)0.2重量部を混合させたものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、10:3の重量比率で混合した。これらの混合物を、ステンレス鋼からなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体上にキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量10 Mradの電子線を照射することにより上記複合正極を硬化させた。正極集電体上に形成した複合正極被膜の厚みは、60 μmであった。

【0024】b) 電池の負極活物質としてリチウム金属を用い、これをステンレス鋼からなる負極集電板上に圧着した。

【0025】次に、上記リチウム金属上に本発明のイオン伝導性高分子化合物層を形成させるべく、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量5000)とポリエチレングリコールモノアクリレート(分子量400)を6:4に混合した有機化合物30重量部と過塩素酸リチウム6重量部、プロピレンカーボネート64重量部を混合したものを、上記リチウム金属上にキャストし、不活性ガス雰囲気中、電子線量8 Mradの電子線を照射

して硬化させた。これによって得られた電解質層の厚みは、20 μmであった。

【0026】c) b) で得られた電解質/リチウム/負極集電体と、a) で得られた正極集電体/複合正極を接触させることにより、それぞれシート状電池を作製した。

【0027】図1は、本発明のシート状電池の断面図である。図中1は、ステンレス鋼からなる正極集電板で、外装も兼ねている。2は複合正極であり、正極活物質に二酸化マンガンを、導電剤としてアセチレンブラックを、結着剤として本発明のイオン伝導性高分子化合物を用いた。また、3は、本発明のイオン伝導性高分子化合物からなる電解質層である。4は金属リチウムであり、5はステンレス鋼からなる負極集電板で、外装も兼ねている。6は変性ポリプロピレンからなる封口剤である。

【0028】(比較例) 実施例の複合正極において、複合正極中にPalladium on 4-to 8-mesh carbonを含まないほかは、実施例のシート状電池と同様の作製方法、セル構造で、比較例のシート状電池を作製した。

【0029】本実施例1および比較例1のシート状電池の電極面積は、作製工程によって種々変更することが可能であるが、本実施例1および比較例1では、その電極面積を100 cm<sup>2</sup>としたものを作製した。

【0030】(実験1) 本実施例1および比較例1のシート状電池の25℃0.1 mA/cm<sup>2</sup>で放電したときの初期放電特性および60℃100日保存後の放電特性を調べた。図2は、セル作製直後の放電特性(初期放電特性)および60℃100日保存後の放電特性を示したものである。図2から明らかなように、本発明の実施例1のシート状電池は、比較例1のシート状電池と比較して、初期放電特性および60℃100日保存後の放電特性が優れていることが認められる。この原因として、本実施例のシート状電池では、後述するガス発生による膨れが存在しないため、複合正極/電解質層および負極/電解質層の接触が良好であることが考えられる。

【0031】(実験2) 本実施例1および比較例1のシート状電池を用いて、60℃100日保存後に膨れたシート状電池の数を調査した。その結果、表1に示すように、比較例1のシート状電池では、28%のセルにおいて膨れの発生が確認されたが、本発明の実施例1のシート状電池であるPalladium on 4-to 8-mesh carbonを加えたセルにおいては、膨れは確認されなかった。なお、Palladium on 4-to 8-mesh carbonはあらかじめ二酸化マンガんにまぶして使用しても良い。

#### 【0032】

表1

実施例1, 4, 5, 6	比較例1
25セル中 Total膨れたセル数 0セル	25セル中 Total膨れたセル数 7セル

【0033】（実施例2）下記の手順にしたがって、実施例2のシート状電池を作製した。

a) 電池の正極活物質として五酸化バナジウムを、導電剤としてアセチレンブラックを用い、そしてポリエチレングリコールジアクリレート（分子量：5000）とポリエチレングリコールモノアクリレート（分子量：400）を6：4の重量比率に混合した有機化合物とを混合したものを複合正極として使用した。

【0034】この複合正極の作製方法は以下の通りである。すなわち、五酸化バナジウムとアセチレンブラックを85：15の重量比率で混合したものに、上記有機化合物10重量部に、六フッ化ヒ酸リチウム1重量部、エチレンカーボネート10重量部、2-メチルテトラヒドロフラン10重量部およびPalladium on 4-to 8-mesh carbon（Palladium content 1.0%）（アルドリッチ社製）0.2重量部を混合させたものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、10：3の重量比率で混合した。これらの混合物を、ステンレス鋼からなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体上にキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量10Mradの電子線を照射することにより上記複合正極を硬化させた。正極集電体上に形成した複合正極被膜の厚みは、60μmであった。

【0035】b) 電池の負極活物質としてリチウム金属を用い、これをステンレス鋼からなる負極集電板上に圧着した。

【0036】次に、上記リチウム金属上に本発明のイオン伝導性高分子化合物層を形成させるべく、上記有機化合物30重量部と六フッ化ヒ酸リチウム6重量部、エチレンカーボネート32重量部、および2-メチルテトラヒドロフラン32重量部を混合したものを、上記リチウム金属上にキャストし、不活性ガス雰囲気中、電子線量8Mradの電子線を照射して硬化させた。これによって得られた電解質層の厚みは、20μmであった。

【0037】c) b) で得られた電解質／リチウム／負

極集電体と、a) で得られた正極集電体／複合正極を接触させることにより、それぞれシート状電池を作製した。

【0038】（比較例2）実施例2の複合正極において、複合正極中にPalladium on 4-to 8-mesh carbonを含まないほかは、実施例2のシート状電池と同様の作製方法、セル構造で、比較例2のシート状電池を作製した。

【0039】本実施例2および比較例2のシート状電池の電極面積は、作製工程によって種々変更することが可能であるが、本実施例2および比較例2では、その電極面積を100cm<sup>2</sup>としたものを作製した。

【0040】（実験3）本実施例2および比較例2のシート状電池を用いて、セル作製直後および60℃100日保存後に充放電サイクル試験を行った。25℃で50μA/cm<sup>2</sup>定電流の充放電サイクル試験を行った。なお、上記充放電サイクル試験条件は、充電終止電圧3.2V、放電終止電圧2.0Vとした。図3は充放電サイクル数と、電池容量の関係を示したものである。図3からわかるように、本発明によるシート状電池は、比較例のシート状電池と比較して、優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。この原因として、本実施例のシート状電池では、ガス発生による膨れが存在しないため、複合正極／電解質層および負極／電解質層の接触が良好であることが考えられる。

【0041】（実験4）本実施例2および比較例2のシート状電池を用いて、60℃100日保存後に膨れたシート状電池の数を調査した。その結果、表2に示すように、比較例2のシート状電池では、20%のセルにおいて膨れの発生が確認されたが、本発明の実施例2のシート状電池であるPalladium on 4-to 8-mesh carbonを加えたセルにおいては、膨れは確認されなかった。なお、Palladium on 4-to 8-mesh carbonを五酸化バナジウムにあらかじめまぶして使用しても良い。

【0042】

表2

実施例2	比較例2
25セル中 Total膨れたセル数 0セル	25セル中 Total膨れたセル数 5セル

【0043】（実施例3）下記の手順にしたがって、本発明の実施例3のシート状電池を作製した。

a) 電池の正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を、導電剤としてアセチレンブラックを用い、そしてポリエチレングリコールジアクリレート（分子量：5000）とポリエチレングリコールモノアクリレート（分子量：400）を6：4の重量比率で混合した有機化合物と混合したものを複合正極として使用した。

【0044】この複合正極の作製方法は以下の通りである。すなわち、 $\text{LiCoO}_2$ とアセチレンブラックを85：15の重量比率で混合したものに、上記有機化合物10重量部に、四フッ化ホウ酸リチウム1重量部、1, 2-ジメトキシエタン10重量部および $\gamma$ -ブチロラクトン10重量部およびPalladium on 4-to 8-mesh carbon (Palladium content 1.0%)（アルドリッチ社製）0.2重量部を混合したものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、10：3の重量比率で混合した。これらの混合物を、アルミニウムからなる正極集電板の表面に導電性カーボン被膜を形成した集電体の上にキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量12Mradの電子線を照射することにより上記複合正極を硬化させた。正極集電体上に形成した複合正極被膜の厚さは、60 $\mu\text{m}$ であった。

【0045】次に、上記複合正極上にイオン伝導性高分子化合物を形成させるべく、上記有機化合物30重量部と四フッ化ホウ酸リチウム6重量部、1, 2-ジメトキシエタン32重量部および $\gamma$ -ブチロラクトン32重量部を混合したものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、上記複合正極上にキャストし、その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量8Mradの電子線を照射して上記イオン伝導性高分子化合物層を硬化させた。これによって得られた電解質層の厚みは、25 $\mu\text{m}$ であった。

【0046】b) 電池の負極活物質としてカーボン粉末を用い、そしてポリエチレングリコールジアクリレート（分子量：5000）とポリエチレングリコールモノアクリレート（分子量：400）を6：4の重量比率で混合した有機化合物と混合したものを複合負極として使用した。

【0047】この複合負極の作製方法は以下の通りである。すなわちカーボン粉末と、上記有機化合物10重量部に、四フッ化ホウ酸リチウム1重量部、1, 2-ジメ

トキシエタン10重量部および $\gamma$ -ブチロラクトン10重量部およびPalladium on 4-to 8-mesh carbon (Palladium content 1.0%)（アルドリッチ社製）0.2重量部を混合したものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、8：2の重量比率で混合した。これらの混合物を、ステンレス鋼からなる負極集電板の上にキャストした。その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量15Mradの電子線を照射することにより上記複合負極を硬化させた。負極集電体上に形成した複合負極の厚さは、30 $\mu\text{m}$ であった。

【0048】次に、上記複合負極上にイオン伝導性高分子化合物を形成させるべく、上記有機化合物30重量部と四フッ化ホウ酸リチウム6重量部、1, 2-ジメトキシエタン32重量部および $\gamma$ -ブチロラクトン32重量部を混合したものを、乾燥不活性ガス雰囲気中、上記複合負極上にキャストし、その後、乾燥不活性ガス雰囲気中、電子線量8Mradの電子線を照射して上記イオン伝導性高分子化合物層を硬化させた。これによって得られた電解質層の厚みは、25 $\mu\text{m}$ であった。

【0049】c) b) で得られた電解質層／複合負極／負極集電体と、a) で得られた正極集電体／複合正極／電解質層を接触させることにより、本発明の実施例2のシート状電池を作製した。

【0050】（比較例3）実施例3の複合正極および複合負極において、複合正極中および複合負極中にPalladium on 4-to 8-mesh carbon を含まないほかは、実施例3のシート状電池と同様の作製方法、セル構造で、比較例2のシート状電池を作製した。

【0051】本実施例3および比較例3のシート状電池の電極面積は、作製工程によって種々変更することが可能であるが、本実施例3および比較例3では、その電極面積を100 $\text{cm}^2$ としたものを作製した。

【0052】（実験5）本実施例3および比較例3のシート状電池を用いて、25℃で50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 定電流の充放電サイクル試験と60℃100日後に充放電サイクル試験を行った。なお、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.7Vとして上記充放電サイクル試験を行った。図4は充放電サイクル数と、電池容量の関係を示したものである。図4からわかるように、本発明によるシート状電池は、比較例のシート状電池と比較して、優れ

た充放電サイクル特性を示すことがわかる。この原因として、本実施例のシート状電池では、ガス発生による膨れが存在しないため、複合正極／電解質層および複合負極／電解質層の接触が良好であることが考えられる。

【0053】（実験6）本実施例3および比較例3のシート状電池を用いて、60℃100日保存後に膨れたシート状電池の数を調査した。その結果、表3に示すように、比較例3のシート状電池では、42.5%のセルに

表3

実施例3	比較例3
40セル中 Total膨れたセル数 0セル	40セル中 Total膨れたセル数 17セル

【0055】（実施例4）Palladium on 4-to 8-mesh carbonをLi表面に配置する以外は実施例（1）と同じにした。（この場合正極にはPalladium on 4-to 8-mesh carbonは含まない）

【0056】（実施例5）Palladium on 4-to 8-mesh carbonを含むイオン伝導性高分子化合物層を含まないイオン伝導性高分子化合物層の間にサンドイッチ状に配置したこと以外は実施例（1）と同じにした。（この場合正極にはPalladium on 4-to 8-mesh carbonは含まない）

【0057】（実施例6）Palladium on 4-to 8-mesh carbonを電極、セパレータ以外の電池内の周縁部に（図5）のように配置したこと以外は実施例（1）と同じにした。（この場合正極セパレータにはPalladium on 4-to 8-mesh carbonは含まれていない）なお、実施例（4）、（5）、（6）について実験2と同様の調査をおこなった結果、表1に示したように膨れたセルはなかった。

【0058】（実施例7）正極活物質の二酸化マンガン85重量部、導電剤アセチレンブラック7重量部、バインダーテフロン5重量部、Palladium on 4-to 8-mesh carbon (Palladium Cont 1.0%) 3重量部から成る厚さ0.2mmの合剤シートを、周囲に封止材としての変性ポリプロピレンを配したステンレス箔上に圧着して正極とした。厚さ約0.1mmのリチウム箔をステンレス箔上に圧着して負極とした。

【0059】1M過塩素酸リチウム、プロピレンカーボネイト溶液から成る電解液を上記正極およびポリプロピレン不織布から成るセパレータに減圧含浸した。正極、セパレータ、負極を積層し、上記周囲の封止材部分をヒート

において膨れの発生が確認されたが、本発明の実施例3のシート状電池であるPalladium on 4-to 8-mesh carbonを加えたセルにおいては、膨れは確認されなかった。なお、Palladium on 4-to 8-mesh carbonをあらかじめLiCoO<sub>2</sub>にまぶして使用しても良い。

【0054】

ートシールして電池を完成した。

【0060】（比較例7）正極合剤の混合比を二酸化マンガン85重量部アセチレンブラック10重量部、テフロン5重量部とした以外は実施例7と同じにした。

【0061】（実験）本実施例と比較例の電池を60℃100日間の放置テストに供した。25セル中比較例では10セル膨れが発生したのに対し、実施例では膨れは発生しなかった。

【0062】（実施例8）正極活物質のコバルト酸リチウム85重量部アセチレンブラック7重量部、テフロン5重量部Palladium on 4-to 8-mesh carbon 3重量部から成る厚さ0.2mmの合剤シートを周囲に封止材としての変性ポリプロピレンを配したアルミニウム箔上に圧着して正極とした。カーボン粉末95重量部、テフロン5重量部から成る厚さ0.2mmの合剤シートをニッケル箔上に圧着して負極とした。1M六フッ化リン酸リチウム-エチレンカーボネイト溶液から成る電解液を正極、負極およびポリプロピレン微孔膜から成るセパレータに減圧含浸した。正極、セパレータ、負極を積層し、上記周囲封止材部分をヒートシールして電池を完成した。

【0063】（比較例8）正極合剤の混合比をコバルト酸リチウム85重量部、アセチレンブラック10重量部、テフロン5重量部とした以外は実施例8と同じとした。

【0064】（実施例9）負極合剤の混合比をカーボン粉末92重量部、テフロン25重量部、Palladium on 4-to 8-mesh carbon 3重量部とした以外は比較例8と同じとした。

【0065】（実験）実施例8、9および比較例8の電池を、直後および60℃100日間放置後、充放電サイクルテストに供した。充放電サイクルテストは試験温度25℃電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.7Vとした。図6は充放電サイク

ルテストの結果を示したものである。図6から明らかな如く、実施例8、9のセルは直後のサイクル経過に伴う容量の低下が小さく、また、60℃放置後の容量が直後の容量に比べて容量の低下が小さいのに比べ、比較例8のセルでは、サイクルの経過に伴う容量低下、60℃100日放置後の容量低下が大であった。

【0066】テスト中実施例8、9のセルには膨れが発生しなかったのに対し、比較例8のセルには直後のセルではサイクルが進むと共に、また保存後に於て膨れが発生した。比較例8のセルでは膨れの発生によってセルの内部インピーダンスが増大し、容量低下が生じたものと考えられる。

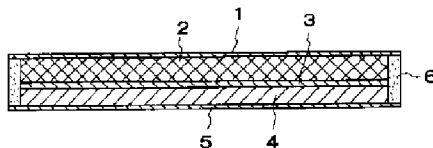
【0067】

【発明の効果】本発明は、上記の通り非常に高い作業性を有し、長期信頼性及び安全性の高い電池を提供するものであり、更に高性能、高エネルギー密度を有する小型軽量シート状電池を提供することができ、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシート状電池の断面図である。

【図1】



【図2】実施例1、および比較例1のシート状電池の初期放電特性および60℃100日保存後の放電特性を示したものである。

【図3】実施例2、および比較例2のシート状電池の充放電サイクル数と電池容量の関係を示したグラフである。

【図4】実施例3、および比較例3のシート状電池の充放電サイクル数と電池容量の関係を示したグラフである。

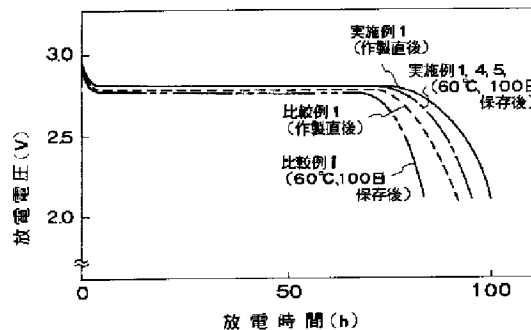
【図5】本発明のシート状電池の断面図である。

【図6】実施例8、9の充放電サイクル数と電池容量の関係を示したグラフである。

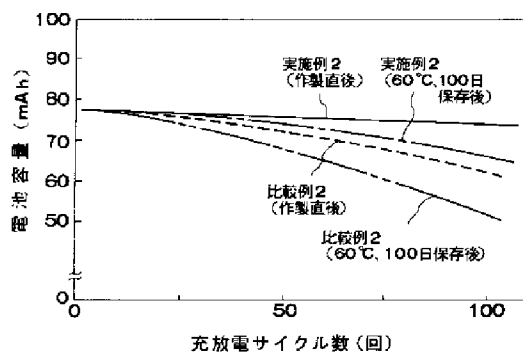
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 複合正極
- 3 セパレータ
- 4 金属リチウムまたは複合負極
- 5 負極集電体
- 6 封口剤
- 7 ガス吸収剤

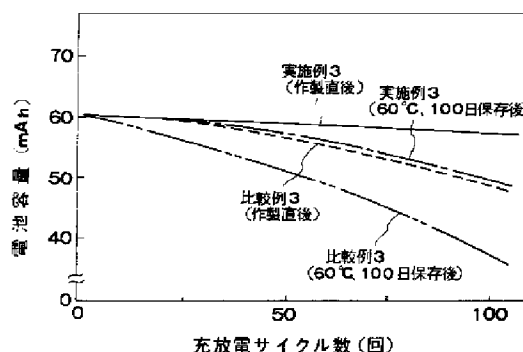
【図2】



【図3】

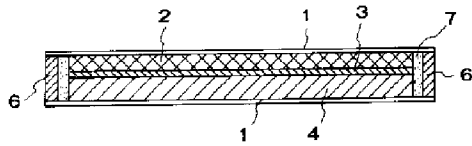


【図4】

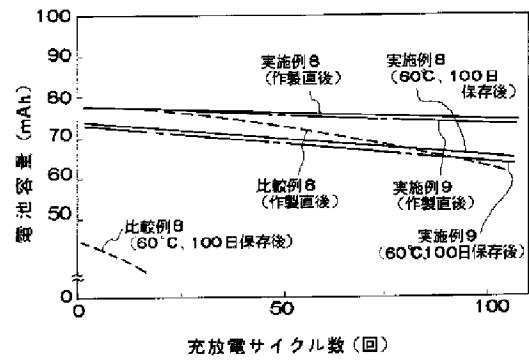




【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 吉久 洋悦  
 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
 アサコーポレーション内